



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 41 142 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 01 B 33/26
B 01 J 21/12
C 09 D 183/02

⑲ Aktenzeichen: 196 41 142.4
⑳ Anmeldetag: 5. 10. 96
㉑ Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 41 142 A 1

⑦ Anmelder:
REWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineraloel und
Chemie, 22297 Hamburg, DE
⑧ Vertreter:
Müller, Schupfner & Gauger, 21244 Buchholz

⑦ Erfinder:
Brasch, Andrea, 25704 Meldorf, DE; Diblitz, Klaus,
22869 Schenefeld, DE; Meyer, Arnold, 25693 St
Michaelisdonn, DE

⑥ Entgegenhaltungen:
DE 33 18 088 A1
Pat. Abstr. Jap. C-651, Nov.8, (1989), Vol.13/
No.494 zu JP 1-197311 A;
Pat. Abstr. Jap. C-211, Febr.22 (1984), vol.8/
No.41 zu JP 58-199711 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑥ Verfahren zur Herstellung von dispergierbaren Aluminosilikaten
⑦ Verfahren zur Herstellung von in wässrigen und/oder in
wässrig-sauren Medien dispergierbaren Aluminosilikaten
von hoher Reinheit durch Hydrolyse von Aluminiumver-
bindungen und Organo-Siliciumverbindungen.

DE 196 41 142 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten von hoher Reinheit durch Hydrolyse von Aluminiumverbindungen und Organo-Siliziumverbindungen. Alumosilikate kommen in großer Zahl in den unterschiedlichsten Modifikationen in der Natur vor. Darunter gibt es zahlreiche Verbindungen mit definierten kristallinen Strukturen wie z. B. Muskovit, Nephelin oder Chabasit. Ersetzt man in der Raumnetzstruktur von Silikaten die Siliciumatome teilweise durch Aluminiumatome unter Erhalt der Raumnetzstruktur nennt man solche Verbindungen Zeolithe.

Neben natürlichen Vorkommen existiert eine Reihe synthetisch hergestellter Alumosilikate. Diese können ebenfalls kristallchemisch definiert sein, es kann sich aber auch um physikalische Mischungen von Aluminiumhydroxid und Kieselsäuren in unterschiedlich wasserreicher Form handeln. Ebenfalls ist es möglich, daß neben dem Vorliegen von physikalischen Mischungen gleichzeitig auch kristallchemisch definiertes Alumosilikat vorliegt.

Ein übliches Herstellungsverfahren für solche Alumosilikate ist die Umsetzung von Tonen wie Kaolin mit Kieselsäure und Natriumhydroxid. Ein weiterer Syntheseweg ist die Cogelierung von Aluminiumhydroxidsolen mit Kieselsäuresolen und nachfolgender Ausfällung [GB 2166971-C]. Ebenfalls ist die Ausfällung eines Aluminiumsalzes in einem Kieselsäuresol bekannt [CA 848966-A].

Die oben beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, daß die gewünschten Sole oder Dispersionen nur nach der Herstellung vorliegen, ein nachfolgend getrocknetes Pulver jedoch nur unzureichend oder unter Verwendung von Lösemittelemischungen in den dispergierten Zustand zu bringen ist. Nachteilig ist ebenfalls, daß die so erhaltenen Sole oder Dispersionen einen hohen Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetallen enthalten, da diese Metalle zur Stabilisierung der Kieselsäure eingesetzt werden. Die nachfolgende Reinigung durch z. B. Ionenaustausch gelingt nur unvollständig, so daß etwa typische Gehalte an Alkali- oder Erdalkalimetallen nach erfolgter Reinigung bei 0,1% (=1000 ppm) liegt (US 39 33 621). In der heterogenen Katalyse werden hochreine Katalysatorträger gefordert, deren Alkali- oder Erdalkalimetallgehalt unter 100 ppm liegt, vor allem sollte der Natriumoxidgehalt kleiner als 50 ppm sein. Zur Herstellung solcher hochreiner Alumosilikate beschreibt das deutsche Patent DE 38 39 580 C1 einen Weg mittels ionenausgetauschter Orthokieselsäure. Die so hergestellten Alumosilikate besitzen die gewünschte hohe Reinheit, sie sind jedoch nicht dispergierbar.

Alumosilikate sind mit Aluminiumhydroxiden physikalisch/chemisch nicht vergleichbar. Sie besitzen z. B. eine stärkere Acidität der Oberfläche wegen des stärker Lewis-sauren Charakters der Kieselsäure. Diese Eigenschaft wird für eine Vielzahl von katalytischen Prozessen wie der Entschwefelung, Denitrifizierung, Oxidation, dem Hydrocracken und dem mildem Hydrocracken genutzt.

Moderne Katalysatoren bestehen oft aus einer Vielzahl unterschiedlicher Trägermaterialien (siehe z. B. GB 2166971-C). Es liegt auf der Hand, daß eine möglichst homogene Durchmischung solcher Trägermaterialien bei der Herstellung angestrebt wird, um einheitliche Kompositionen dieser Katalysatorträger zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist ein dispergierbares Alumosilikat vorteilhaft. Diese Eigenschaft ist ebenfalls vorteilhaft für die Aufbringung einer Schicht eines solchen dispergierbaren Alumosilikates auf Substraten. Diese Technik kann im Bereich der Katalyse ebenso wie in der Beschichtung von Werkstoffen angewandt werden. Aus den obengenannten Ausführungen ergibt sich der Bedarf nach hochreinen dispergierbaren Alumosilikaten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Synthese von dispergierbaren Alumosilikaten zu entwickeln, welche die nachfolgenden Vorteile besitzt:

- Die erfindungsgemäß hergestellten Alumosilikate sollen auch nach Trocknung und Konfektionierung in Pulverform in wäßrigen Lösungen ohne Zusatz oder Behandlung mit organischen Lösungsmitteln in wäßrigen Medien dispergierbar sein.
- Die erfindungsgemäß hergestellten Alumosilikate sollen eine hohe Reinheit besitzen.
- Die zur Herstellung dieser Verbindungen eingesetzten Ausgangsstoffe sollen leicht verfügbar sein.
- Der Preis der Ausgangsstoffe soll ein wirtschaftliches Verfahren ermöglichen.
- Der Herstellungsprozeß soll kontinuierlich und diskontinuierlich möglich sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch das nachstehend beschriebene Verfahren Alumosilikate zugänglich sind, die die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben lösen.

Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellung von in wäßrigen und/oder wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten mit hoher Reinheit. Zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften wird folgendes Verfahren angewandt:

Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen und/oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten indem man

- (A) eine oder mehrere hydrolysierbare Aluminiumverbindung(en) und
 - (B) eine oder mehrere hydrolysierbare Organo-Siliziumverbindung(en)
- hydrolysiert. Die Hydrolyse der Komponenten erfolgt gemeinsam, kann aber auch teilweise zeitlich nacheinander oder zunächst räumlich von einander getrennt erfolgen. In letzterem Fall werden die Umsetzungs- oder Teilumsetzungsprodukte nach der Hydrolyse/Teilhydrolyse vereinigt.

Die hydrolysierbare Verbindung im Sinne dieser Erfindung sind alle Aluminiumverbindungen oder Organo-Siliziumverbindungen die bei Umsetzung mit Wasser M-OH und/oder M-O-M Strukturen ausbilden. Exemplarisch seien für die Organo-Siliziumverbindungen Silikone, Alkylsilane, Alkylalkoxysilane, Alkylhalogensilane, Alkoxyhydroxysilane oder Alkylhydroxysilane und für die Aluminiumverbindungen Aluminiumalkoholate, Aluminiumhydroxyalkoholate, Aluminiumoxyalkoholate, Aluminiumacetylacetonate, Aluminiumalkylchloride oder Aluminiumcarboxylate genannt. Die Hydrolyse kann bei 20 bis 98°C, vorzugsweise bei 50 bis 98°C, besonders bevorzugt bei 85 bis 98°C durchgeführt

werden.

Bevorzugt aber werden Verbindungen des Typs $M(O-R-A-R')_{z-n}(O-R'')_n$ eingesetzt, wobei jeweils unabhängig voneinander und ggf. für jeden Rest unterschiedlich

M Aluminium oder Silizium ist,

R" ein verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

R' ein verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere ein Alkylrest mit 4-8 Kohlenstoffatomen,

R ein zweiwertiger und verzweigter oder unverzweigter, cyclischer oder acyclischer oder aromatischer C1- bis C10-Kohlenwasserstoffrest ist, insbesondere ein Alkylrest mit 1-5 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wobei dieser besonders bevorzugt unverzweigt und acyclisch ist,

A für ein Heteroatom aus der Hauptgruppe 6 (Sauerstoff-Gruppe) oder Hauptgruppe 5 (Stickstoff-Gruppe) des Periodensystems, bevorzugt für Sauerstoff oder Stickstoff selbst steht, wobei wenn A für ein Element der Hauptgruppe 5 steht trägt A zur Absättigung seiner Valenzen als weitere Substituenten Wasserstoff, oder einen C1- bis C10- Alkyl- oder einen C6- bis C10-Aryl-/Alkylarylrest und

n ein Index für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 ist, wenn M Aluminium ist, oder ein Index für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wenn M Silizium ist,

z ein Index für die Zahl 3 ist, wenn M Aluminium ist, oder ein Index für die Zahl 4 ist, wenn M Silizium ist.

Bevorzugt ist n gleich 0 oder n gleich 3, wenn M Aluminium ist. Wenn M Silizium ist, ist n bevorzugt gleich 4. Für n gleich 0 und A gleich Sauerstoff sind Metalltrisbutylenglykolate bevorzugt.

Für n gleich 3 sind die Aluminium-Verbindungen Aluminiumtrisalkoholate. Diese tragen mit steigender Präferenz C2- bis C12-, C4- bis C8-, oder C6- bis C8-Kohlenwasserstoffreste, wobei die Reste gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, verzweigt oder unverzweigt oder aromatisch, bevorzugt aber gesättigt sind. Besonders bevorzugt sind lineare gesättigte C6- bis C8-Kohlenwasserstoffreste. Hydrolysierbare Aluminiumalkoholate können z. B. nach dem Verfahren der EP-0 111 115-A1 hergestellt werden.

Für n gleich 4 sind die hydrolysierbaren Organo-Siliziumverbindungen Siliziumalkoholate. Bevorzugt Siliziumalkoholate tragen C1- bis C8-Kohlenwasserstoffreste, wobei die Reste gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, verzweigt oder unverzweigt oder aromatisch, besonders bevorzugt sind gesättigte C2- bis C4-Kohlenwasserstoffreste.

In einer Variante des Verfahrens werden die hydrolysierbaren Organo-Siliziumverbindungen mit einer unterstöchiometrischen Menge von 0,5 bis 3 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol, Wasser pro Mol Silizium vor Zugabe der hydrolysierbaren oder hydrolysierten Aluminiumverbindung "vor"-hydrolysiert.

Die hydrolysierbaren Metallverbindungen können zuvor durch Destillation, Filtration Ionenaustausch und/oder Zentrifugation gereinigt werden.

Zusätzlich verbessert sich die Dispergierbarkeit um einige Prozentpunkte, wenn die vereinigten Umsetzungsprodukte von Silizium- und Aluminium-Verbindung gemeinsam einer hydrothermalen Behandlung in wässriger Umgebung bei Temperaturen von 40 bis 220°C über einen Zeitraum von größer 0,5 h während oder nach der Hydrolyse unterzogen werden. In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird diese hydrothermale Alterung über einen Zeitraum von 0,5 h bis 24 h durchgeführt. Als bevorzugt hat sich eine Dauer von 1 h bis 20 h, besonders bevorzugt von 5 h bis 20 h und eine Temperatur von 80-130°C erwiesen.

Während der hydrothermalen Behandlung kann ggf. eine Säure anwesend sein. Diese Säure ist bevorzugt eine einwertige organische C1- bis C6-Säure oder eine einwertige Mineralsäure wie HCl oder HNO_3 . Die Säure kann auch nach der Hydrolyse zugegeben werden. Die Säuremenge beträgt 0,1 bis 2,0 g, bezogen auf ein 1 g eingesetzten Feststoff, bevorzugt sind 0,2 bis 0,8 g Säure.

Die Edukte können in einem Verhältnis von 99,5 Gew.-% zu 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-% zu 50 Gew.-% eingesetzt werden, vorzugsweise von 98 Gew.-% zu 2 Gew.-% bis 50 Gew.-% zu 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf Al_2O_3 zu SiO_2 . Zur besseren Abtrennung der organischen Phase können Basen wie Ammoniaklösung nach der Hydrolyse zugegeben werden. Das erfindungsgemäße Produkt der Umsetzung kann weiterhin bei Temperaturen zwischen 550°C und 1500°C für 0,5 bis 24 h kalziniert werden.

Die dispergierbaren Alumosilikate können als Katalysator, als Katalysatorträger für katalytische Prozesse und zur Herstellung derselben, als Ausgangsmaterial für keramische Werkstoffe, als Beschichtungsmaterial, als Binderkomponente und als Rheologiomodifikatoren in wässrigen Systemen verwendet werden.

Unter dem Begriff "dispergierbare Alumosilikate" im Sinne der Erfindung versteht man solche Alumosilikate welche sich ausgehend von der trockenen, zweckmäßigerweise pulverförmigen Form zumindest zu größer 90 Gew.-%, besser zu größer 95 Gew.-%, in wässrigen Medien dispergieren lassen. Das heißt zu größer 90 Gew.-%, besser zu größer 95 Gew.-% nach dem Dispergieren im dispergierten Zustand verbleiben. Zum Quantifizieren der Dispergierbarkeit wird auf die im experimentellen Teil beschriebene Methode verwiesen. Zur Trocknung der erhaltenen wässrigen Produkte können die üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung oder Trommeltrocknung angewandt werden. Das Verfahren zur Herstellung der dispergierbaren Alumosilikate kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden.

Zur Dispergierung der erfindungsgemäßen Alumosilikate können in Wasser verdünnte Säuren verwandt werden. Diese können anorganische Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure oder C1- bis C6-organische Säuren sein, bevorzugt sind einwertige Säuren. Die Konzentration der zum Dispergieren zu verwendenden Säure kann von 0,1% bis 40 Gew.-% (bezogen auf die reine Säure) reichen. Bevorzugt sind aber geringere Mengen etwa 0,1 bis 5 Gew.-%. In einigen Fällen kann zur Dispergierung lediglich Wasser verwandt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen lassen sich Kalzinieren. Zum Kalzinieren wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einen Ofen bei Temperaturen zwischen 550°C und 1500°C über einen Zeitraum von 3 h bis 24 h verbraucht. Das so hergestellte Metalloxid weist ebenfalls die geforderte hohe Reinheit auf.

Die folgende Tabelle 1 zeigt erfindungsgemäß hergestellte Alumosilikate, sowie deren Dispergierbarkeit D.

Tabelle 1

Ver- bindung	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ [Gew%]	HNO ₃ * [Gew%]	Alterung [h bei °C]	Dispergierbarkeit D [%]
1	72,3 : 27,7	30,0	-	96
2	61,5 : 38,5	25,0	-	96
3	72,3 : 27,7	2,0	16 h / 95°C	97
4	51,6 : 48,4	30,0	-	95
5	95,0 : 5,0	0,8	16 h / 95°C	97
6	74,1 : 25,9	30	-	98
A	95,1 : 4,9	30	-	nicht dispergierbar
B	50,4 : 49,6	30	-	nicht dispergierbar
C	68,8 : 31,2	30	5 h / 95 °C	nicht dispergierbar

*Legende: Verbindung A und B sind konventionell hergestellte Alumosilikate, C ist ein aus Kieselsäure und Aluminiumalkoholaten mit hydrothormaler Behandlung jedoch ohne Säurezusatz hergestelltes Alumosilikat, A bis C sind Vergleichsubstanzen, es sind jeweils 10 Gew% Feststoff Alumosilikat dispergiert worden, * Dispergiersäure.*

Tabelle 2 gibt die physikalischen Daten der erfindungsgemäßen Alumosilikate im Vergleich zu zwei Standard-Alumosilikaten A und B wieder. Die als Vergleichssubstanzen dienenden Alumosilikate A und B sind durch Vermischen einer Tonerdedispersion mit Kieselsäure hergestellt.

Tabelle 2

Verbindung	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ [Gew.%]	Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]
1	72,3 : 27,7	426	0,41
2	61,5 : 38,5	406	0,35
3	72,3 : 27,7	315	0,22
4	51,6 : 48,4	303	0,31
5	95,0 : 5,0	527	0,73
6	74,1 : 25,9	500	0,62
A	95,1 : 4,9	314	0,54
B	50,4 : 49,6	452	0,60

Die erfindungsgemäß hergestellten dispergierbaren Alumosilikate besitzen eine hohe Reinheit. Insbesondere sind die für die Anwendung in der Katalyse besonders nachteiligen Alkali- und Erdalkimetalgehalte sehr gering. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Spurenelementbestimmung mittels ICP dargelegt. Eine weitere Erhöhung der Reinheit gegenüber den Werten aus Tabelle 3 kann durch Verwendung von bidestilliertem Wasser und Gefäßen aus inertem Material erzielt werden.

Tabelle 3

Ver- bindung	Na ₂ O [PPM]	Li ₂ O [PPM]	MgO [PPM]	CaO [PPM]	TiO ₂ [PPM]	Fe ₂ O ₃ [PPM]
1	13	< 5	< 10	< 10	< 50	12
2	< 10	< 5	< 10	< 10	< 50	48
4	16	< 5	< 10	< 10	< 50	63
5	< 10	< 5	< 10	< 10	< 50	28
6	12	< 5	< 10	< 10	< 50	35

Legende: Die Summe anderer Elemente wie Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn, Mo und Ga beträgt kleiner 50 PPM

Beispiele (allgemein)

Zur Analyse der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen wurden die Verunreinigungen durch Spurenelemente mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektroskopie bestimmt. Oberflächen wurden mittels BET (3-Punkt Methode) ermittelt, Porenvolumina zusätzlich mittels Quecksilberporosimetrie (Porosimeter Autopore II 9220, Mikromeritics), sowie mittels Stickstoffporosimetrie (Flow Prep 060, Gemini 2360, 2375 Mikromeritics). Zum Kalzinieren wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Muffelofen Temperaturen zwischen 550°C und 1500°C ausgesetzt. Zur Hydrolyse wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Zur Bestimmung der Dispergierbarkeit D wurde folgende Methode angewandt. Eine Menge des trockenen Feststoffes wird mit einer verdünnten Säure, etwa Salpetersäure, in einem Becherglas aufgerührt. Danach wird mit einem Rührer 10 Min. gerührt (800–850 upm) und die Aufschlämmung quantitativ in Zentrifugengläser überführt. Man zentrifugiert 20 Min. bei 2400 Umin⁻¹ und gießt dann die überstehende Lösung ab und trocknet den verbleibenden Rückstand im Zentrifugenglas mindestens 0,5 Std. bei 573 K (300°C). Das Zentrifugenglas wird mit und anschließend ohne Rückstand gewogen. Aus der Differenz erhält man die Auswaage des nicht dispergierten Feststoffes.

nicht dispergierbarer Anteil in % = (g Rückstand × 100/Einwaage Tonerde g)
dispergierter Anteil D in % = 100 – nicht dispergierter Anteil in %.

Beispiel 1 (Verbindung 1)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 136,4 g 14,25 Gew.-% Siliciumtetraethanolat vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Es wurden 11,8 g einer 1%igen Salpetersäure zugegeben. Es entstand ein leichter Niederschlag. Man rührte 1 h. Danach erfolgt die Zugabe von 400 g Aluminiumtrishexanolat (6,3 Gew.-%). Zur Hydrolyse wurde diese Mischung in drei Schritten in eine Vorlage aus 686 g Wasser bei 90°C gegeben. Die Hydrolysedauer betrug 1 h. Innerhalb dieser Zeit, nach 40 min. gab man zur besseren Phasentrennung 8,4 g einer 25%igen Ammoniaklösung hinzu. Der überstehende Alkohol wurde abdekantiert, die verbleibende wäßrige Phase durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 2 (Verbindung 2)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 212 g 14,25 Gew.-% Siliciumtetraethanolat vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Es wurden 18,4 g 1%ige Salpetersäure zugeben. Es entstand ein leichter Niederschlag. Man rührte 1 h. Danach erfolgte die Zugabe von 400 g Aluminiumtrishexanolat (6 Gew.-%). Zur Hydrolyse wurde diese Mischung in drei Schritten in eine Vorlage aus 778 g Wasser bei 90°C gegeben. Die Hydrolysedauer betrug 1 h. Nach 40 min. gab man zur besseren Phasentrennung 9,6 g einer 25%igen Ammoniaklösung hinzu. Der überstehende Alkohol wurde abdekantiert, die verbleibende wäßrige Phase durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 3 (Verbindung 3)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 179 g 14,25 Gew.-% Siliciumtetraethanolat vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Es wurden 15,5 g 1%ige Salpetersäure hinzugegeben. Es entstand ein leichter Niederschlag. Man rührte 1 h. Danach erfolgte die Zugabe von 500 g Aluminiumtrishexanolat (6,3 Gew.-%). Zur Hydrolyse gab man diese Mischung in drei Schritten in eine Vorlage aus 883 g Wasser bei 90°C. Die Hydrolysedauer betrug 1 h. Nach Zugabe von 8,5 g HNO₃ (65 Gew.-%) wurde 16 h bei 95°C gealtert. Der überstehende Alkohol wurde abdekantiert, die verbleibende wäßrige Phase durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 4 (Verbindung 4)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 318 g 14,25 Gew.-% Siliciumtetraethanolat vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Es wurden 27,5 g 1%ige Salpetersäure zugeben. Es entstand ein leichter Niederschlag. Man rührte 1 h. Danach erfolgte die Zugabe von 400 g Aluminiumtrishexanolat (6,3 Gew.-%). Zur Hydrolyse gab man diese Mischung in drei Schritten in eine Vorlage aus 870 g Wasser bei 90°C. Die Hydrolysedauer betrug 1 h. Nach 40 min. gab man zur besseren Phasentrennung 11 g einer 25%igen Ammoniaklösung hinzu. Der überstehende Alkohol wurde abdekantiert, die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Beispiel 5 (Verbindung 5)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 550 g Aluminiumtrisbutylenglykolat (Al-Gehalt 5,6 Gew.-%) mit 21,4 g 14,25 Gew.-% Siliciumtetraethanolat gemischt. Diese Mischung wurde in drei Schritten zu einer Vorlage bestehend aus 735 g Wasser und 6,2 g HNO₃ (65 Gew.-%) gegeben und hydrolysiert, die Temperatur der Vorlage betrug 75°C. Die gesamte Hydrolysedauer betrug 1 h. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die überstehende organische Phase abdekantiert. Man erhitzte die wäßrige Phase auf 95 °C und hielt die Temperatur über 16 h. In der wäßrigen Phase befindlicher Alkohol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die Trocknung erfolgte mittels Sprühtrocknung.

Beispiel 6 (Verbindung 6)

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 200 g Aluminiumtrisethylglykolat (Al-Gehalt 6,8 Gew.-%) und 38,6 g Ethylglykol mit 38,6 g 28,5 Gew.-% Siliciumtetraethanolat gemischt. Diese Mischung wurde in drei Schritten zu einer Vorlage bestehend aus 360 g Wasser gegeben und hydrolysiert, die Temperatur der Vorlage betrug 30°C. Die gesamte Hydrolysedauer betrug 1,5 h. Anschließend werden 4,4 g 25%ige Ammoniaklösung zugegeben. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die überstehende organische Phase abdekantiert. In der wäßrigen Phase befindlicher Alkohol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die Trocknung erfolgte mittels Sprühtrocknung.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel, Verbindung C)

In einem 2000 ml Dreihalskolben wurden 638 g wäßrige Kieselsäure vorgelegt und auf 75°C erhitzt. Man gab insgesamt 500 g Aluminiumtrishexanolat (Al-Gehalt = 6,35 wt.%) in drei Schritten mit je 15 min. Zeitunterschied zu der Mischung und ließ 30 min. rühren. Man dekantierte den Alkohol ab und verdünnte auf 5% Feststoffgehalt. Man erhitzte auf 95°C und hielt die Temperatur über 5 h. Die verbleibende wäßrige Phase wurde durch Wasserdampfdestillation von Alkoholresten befreit. Die Trocknung erfolgte durch Sprühtrocknung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in wäßrigen und/oder in wäßrig-sauren Medien dispergierbaren Alumosilikaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

eine oder mehrere hydrolysierbare Aluminiumverbindung(en) und
eine oder mehrere hydrolysierbare Organo-Siliciumverbindung(en)
gemeinsam oder zeitlich bzw. räumlich voneinander getrennt hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrolysierbare Verbindungen des Anspruchs 1 Verbindungen des Typs $M(O-R-A-R')_{z-n}(O-R)_n$ einsetzt, wobei jeweils unabhängig voneinander

M Aluminium oder Silicium ist,

R" ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,

R' ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

R ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und

A für ein Heteroatom aus der Hauptgruppe 6 (Sauerstoff-Gruppe) oder Hauptgruppe 5 (Stickstoff-Gruppe) des Periodensystems, bevorzugt für Sauerstoff oder Stickstoff selbst steht, wobei wenn A für ein Element der Hauptgruppe 5 steht, A zur Absättigung seiner Valenzen als weitere Substituenten Wasserstoff, oder einen C1- bis C10-Alkyl- oder einen C6- bis C10-Aryl-/Alkylarylrest trägt, und

n ein Index für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 ist, wenn M Aluminium ist, oder ein Index für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, wenn M Silicium ist.

z ein Index für die Zahl 3 ist, wenn M Aluminium ist, oder ein Index für die Zahl 4 ist, wenn M Silicium ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n gleich 0 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n gleich 3 ist, wenn M Aluminium ist und/oder n gleich 4 ist, wenn M Silicium ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrolysierbare Siliciumverbindungen Siliciumalkoholate mit C1- bis C8-Kohlenwasserstoffresten, bevorzugt gesättigten C2- bis C4-Kohlenwasserstoffresten einsetzt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder mit verdünnter Säure und zwar einer unterstöchiometrischen Menge von 0,5 bis 3 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol, Wasser pro Mol Silicium vor Zugabe der hydrolysierbaren Aluminiumverbindung "vor"-hydrolysiert.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrolysierbare Aluminiumverbindungen Aluminiumalkoholate mit C2- bis C12-, bevorzugt C4- bis C8-, besonders bevorzugt ge-

sättigte C6- bis C8-Kohlenwasserstoffresten einsetzt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei 20 bis 98°C, vorzugsweise bei 85 bis 98°C hydrolisiert.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während oder nach der Hydrolyse die Umsetzungsprodukte des Anspruchs 1 gemeinsam einer hydrothermalen Alterung in wäßriger Umgebung bei Temperaturen von 40 bis 220 °C über einen Zeitraum von größer 0,5 h unterzieht. 5
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Alterung über einen Zeitraum von 0,5 h bis 24 h, bevorzugt 1 h bis 20 h, durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Alterung bei 80–130°C durchgeführt wird. 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrothermale Alterung in Gegenwart von Säure vornimmt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure erst nach der Hydrolyse und vor der hydrothermalen Behandlung zugegeben wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die während oder nach der Hydrolyse anwesende Säure eine einwertige organische C1- bis C6-Säure oder eine einwertige Mineralsäure ist. 15
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Metallverbindungen zuvor durch Destillation, Filtration oder Zentrifugation gereinigt wurden und/oder durch Ionenaustausch von Metallionen befreit wird.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der eingesetzten Aluminiumverbindungen zu den Siliciumverbindungen 99,5 Gew.-%, A zu 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-% zu 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf Al_2O_3 und SiO_2 , beträgt. 20
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Produkt der Umsetzung bei Temperaturen zwischen 550°C und 1500°C für 0,5 bis 24 h kalziniert wird.
18. Verwendung der nach dem Verfahren der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Alumosilikate als Katalysator und/oder Katalysatorträger für katalytische Prozesse sowie zur Herstellung derselben. 25
19. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten Alumosilikate als Ausgangsmaterial für keramische Werkstoffe.
20. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten Alumosilikate als Beschichtungsmaterial. 30
21. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten Alumosilikate als Binderkomponente.
22. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17 hergestellten Alumosilikate als Rheologiemodifikatoren in wäßrigen Systemen.
23. Alumosilikate hergestellt nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 17. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -